Ueber das

1-Phenyl-2, 3, 4-trimethyl-2, 5-thiopyrazol,

oder

Methylthiopyrin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Willy Moeller

aus Rostock.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1903.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0016

Einleitung.

Die Bildungsweise des Antipyrins aus dem Chlormethylat des 1 - Phenyl - 3 - methyl - 5 - chlorpyrazols vermittelst alkoholischer Kalilauge nach A. Michaelis und R. Pasternack[1] gab Veranlassung zu den Versuchen, das Sauerstoffatom des Antipyrins durch die ihm ähnlichen Elemente zu ersetzen.

A. Michaelis und H. Bindewald[2] liessen Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung auf das Chlormethylat des 1 - Phenyl - 3 - methyl - 5 - chlorpyrazols einwirken und es gelang ihnen auf diese Weise an Stelle des Sauerstoffatoms ein Schwefelatom in das Antipyrin einzuführen.

Auf ähnliche Weise erhielten A. Michaelis und M. Stein[3] einen Körper, der statt des Sauerstoffs ein Atom Selen enthielt. Diese beiden Verbindungen, das Thiopyrin und das Selenopyrin, entstanden nach folgenden Gleichungen:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2KSH = C_{11}H_{12}N_2S + 2KCl + H_2S$$

Thiopyrin

1) Ber. XXXII, 2399.
2) Ann. 320, 2.
3) Ann. 320, 32.

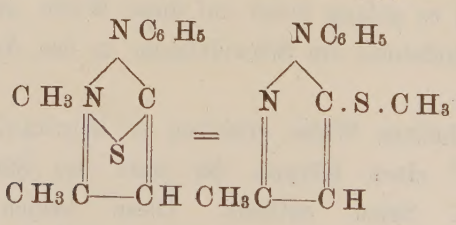
$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2KSeH = C_{11}H_{12}N_2Se + 2KCl + SeH_2$$

Selenopyrin.

Das Thiopyrin und das Selenopyrin sind zwei gut krystallisierende, wohlcharakterisierte Körper, die in mancher Beziehung dem Antipyrin ähnlich sind. Obwohl sie neutral reagieren, sind sie schwache Basen und bilden mit einem Molekül Säure Salze.

Die Unterschiede von Antipyrin sind hauptsächlich durch die Eigenschaften des eingetretenen Schwefel- respektive Selenatoms bedingt. Beide Körper werden durch alle Oxydationsmittel in ein Trioxyd übergeführt und addieren bei Abwesenheit von Wasser leicht Halogen.

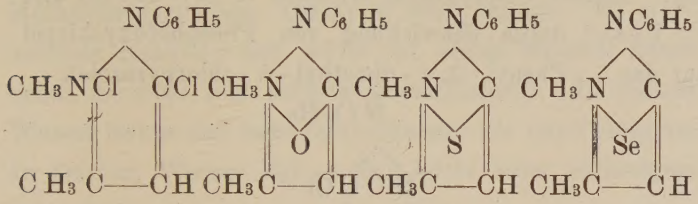
Das Thiopyrin geht beim Erhitzen ferner in eine isomere Verbindung über. Wie ich im Verlauf dieser Arbeit feststellte, lagert es sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollkommen in sein Isomeres, das 1-Phenyl - 3 - methyl - 5 - thiomethylpyrazol um:



Das Antipyrin dagegen lässt sich im Vakuum fast völlig unzersetzt destillieren und zeigt eine derartige Umlagerung nicht.

Die Bildungsweisen des Thiopyrins und des Selenopyrins aus dem Chlormethylat des 1 Phenyl - 3 - methyl - 5 - chlorpyrazol lassen sich nur schwierig nach der Knorr'schen Antipyrinformel erklären und es ist

deshalb von A. Michaelis[1] die bereits früher von L. Knorr erwähnte Phenolbetainformel wieder in Betracht gezogen.



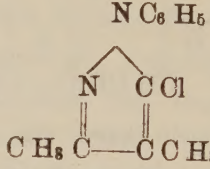
Nach diesen Formeln kann man sich den Übergang des Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols in Antipyrin, Thiopyrin und Selenopyrin leicht erklären.

Die oben erwähnte Umlagerung des Thiopyrins in sein Isomeres spricht ebenfalls für die Betainformel; denn es befindet sich hierbei das Schwefelatom der Methylgruppe bedeutend näher und ist daher ein Hinüberwandern der Methylgruppe zum Schwefel wahrscheinlicher. Entsprechend der Stellung des Sauerstoff-Schwefel- und Selenatoms in der Betainformel bezeichnete A. Michaelis[2] das Antipyrin als 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-2, 5 oxypyrazol, das Thiopyrin als 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-2, 5-thiopyrazol, und das Selenopyrin als 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-2,5 selenopyrazol.

Es fiel mir nun die Aufgabe zu, ein höheres Homologes des Thiopyrins, das 1-Phenyl-2, 3, 4-trimethyl-2, 5-thiomethylpyrazol darzustellen und die Eigenschaften und das Verhalten desselben und seiner Derivate zu untersuchen.

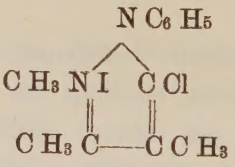
1) Ann. 320, 45.
2) Ann. 320, 3.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir das von A. Michaelis und U. Voss[1] beschriebene Jodmethylat des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazols dar. Dieses Chlorpyrazol erhielten A. Michaelis und U. Voss[2] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazolon.



1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazol.

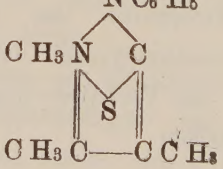
Auf das Jodmethylat dieses Chlorpyrazols



liess ich in alkoholischer Lösung Kaliumsulfhydrat einwirken, worauf unter starker Wärmeentwickelung die Reaktion eintrat, indem sich Chlor- und Jodkalium aus der Lösung abschieden und sich eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff entwickelte. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{12}H_{14}N_2JCl + 2KSH = C_{12}H_{14}N_2S + KCl + KJ + H_2S$$

Das entstandene Methylthiopyrin



1) Ber. 34, 1301.
2) Ber. 34, 1300.

stellt einen gut krystallisierenden, sehr reaktionsfähigen Körper dar, der zahlreiche Derivate bildet.

In seinen Eigenschaften und Verhalten ist das Methylthiopyrin dem Thiopyrin sehr ähnlich. Es zeigt neutrale Reaktion und bildet mit einem Molekül Säure Salze, die aber sehr schlecht krystallisieren. In kaltem Wasser löst es sich bedeutend schwerer wie das Thiopyrin. In heissem Wasser löst es sich leicht unter vorherigem Schmelzen.

Von dem Methylantipyrin, welches fast immer bei der Darstellung des Methylthiopyrins, durch Verunreinigung des Kaliumsulfhydrat durch KOH, nebenbei in geringer Menge entsteht, unterscheidet es sich durch seinen bedeutend höheren Schmelzpunkt, der bei 129° C. liegt, während das Methylantipyrin schon bei 82° C. schmilzt.

Der Eintritt der Methylgruppe in das Thiopyrin hat also ebenso wie beim Antipyrin eine Erniedrigung des Schmelzpunktes zur Folge und zwar nahezu um dieselbe Differenz.

	Schmelzpunkt.		Schmelzpunkt.
Antipyrin	116° C.	Thiopyrin	166° C.
Methylantip.	82° C.	Methylthiopyrin	129° C.
Differenz	34° C.		37° C.

Wegen seiner geringeren Löslichkeit lässt sich das Methylthiopyrin von dem Methylantipyrin leicht durch Umkrystallisieren aus Wasser trennen.

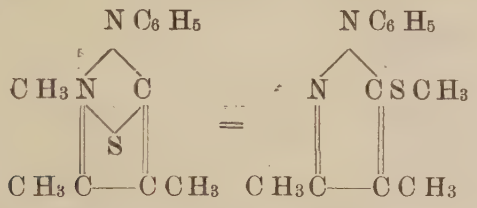
Mit Eisenchlorid giebt das Methylthiopyrin keine rötlich-violette Färbung, wie das Methylantipyrin, sondern

eine sehr schwache Grünfärbung, die bald verschwindet. Von dem Methylantipyrin unterscheidet es sich ausserdem noch durch sein Verhalten gegen schweflige Säure, welches zufällig im Verlauf dieser Arbeit festgestellt wurde. Die wässrige Lösung von Methylthiopyrin giebt auf Zusatz schweflige Säure einen orangengelben krystallinischen Niederschlag. Diese charakteristische Reaktion ist allen Thiopyrinen eigentümlich.

Durch alle oxydierenden Mittel, wie Chlor und Brom in wässriger Lösung, Kaliumpermangonat, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd wird das Methylthiopyrin in das Trioxyd übergeführt. Das Vorhandensein von drei Methylresten liess erwarten, dass bei weiterer Oxydation sich mindestens die CH_3-Gruppe in 4 Stellung in die COOH-Gruppe überführen liesse. Bei den nach dieser Richtung hin zahlreich ausgeführten Versuchen zeigte es sich aber, dass das Methylthiopyrin, nachdem es bis zum Trioxyl oxydiert war, bei weiterer Oxydation regelmässig unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt wurde. Zwar wurden verschiedentlich bei den Oxydationen mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Körper von säureähnlichem Charakter, allerdings in sehr geringer Ausbeute, erhalten, jedoch erwiesen sich diese immer als schwefelfrei und konnte man den Schwefel in dem angesäuerten Filtrat deutlich als Schwefelsäure nachweisen.

Die Halogene wirken, wie schon bemerkt, in wässriger Lösung stets oxydierend auf das Methylthiopyrin. Bei Abwesenheit von Wasser aber, z. B. in Chloroformlösung addiert das Methylthiopyrin leicht Chlor und Brom. Mit Jodmethyl und Benzoylchlorid vereinigt es sich schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung.

Ebenso wie das Thiopyrin lässt sich das Methylthiopyrin durch Destillieren direkt in sein Isomeres, das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol umlagern:



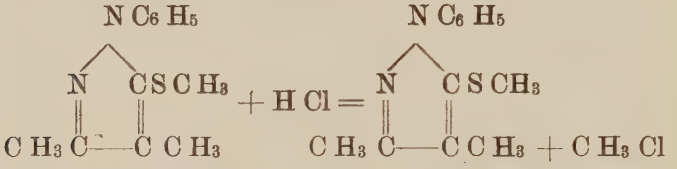
Während aber das dem Thiopyrin entsprechende 1 - Phenyl - 3 - methyl - 5 - thiomethylpyrazol eine ölige Flüssigkeit darstellt, ist das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol ein gut krystallisierender Körper.

Von dem Methylthiopyrin unterscheidet sich das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol ausser durch seinen stärkeren basischen Charakter und den Schmelzpunkt auch durch sein Verhalten gegen Halogene. Chlor und Brom verdrängen die SCH_3 - Gruppe sofort aus der 5 - Stellung unter Bildung des betreffenden Chlor - resp. Brompyrazols.

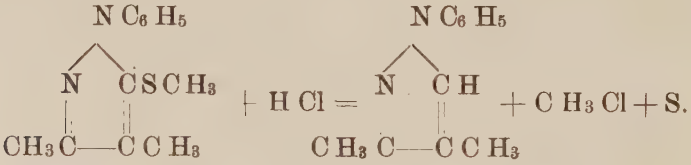
So wurde z. B. beim bromieren in ätherischer Lösung das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - brompyrazol erhalten.

Auch durch Reduction mit metallischem Natrium lässt sich die SCH_3 - Gruppe leicht eliminieren und durch Wasserstoff ersetzen. Auf diese Weise gelangt man zu dem 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethylpyrazolin. Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd wird das 1 - Phenyl - 3, 4 dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol stets zu einem Sulfon oxydiert.

Bei einem Versuch, durch Abspaltung der S C H₃-Gruppe durch konzentrierte Salzsäure im Einschmelzrohr von dem 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol zu einem Merkaptan zu gelangen, nach der Gleichung:



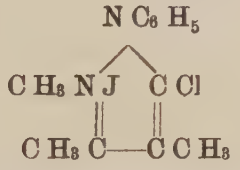
wurde das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethylpyrazol erhalten. Es zeigte sich nämlich, dass die Reaktion in folgender Weise verlief:



indem die S C H₃-Gruppe durch die Salzsäure abgespalten, diese in Chlormethyl und freien Schwefel zerlegt wurde und dabei obenstehender Pyrazol entstand

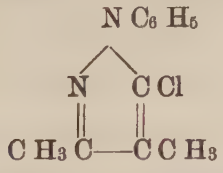
Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt für die nachfolgende Arbeit diente das von A. Michaelis und U. Voss[1] untersuchte Jodmethylat des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazols



welches leicht durch Anlagerung von Jodmethyl an das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazol erhalten werden kann.

Dieses 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazol



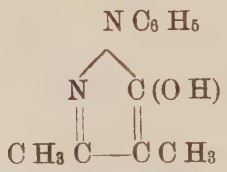
wurde von A. Michaelis und U. Voss[2] in guter Ausbeute in folgender Weise dargestellt:

---

1) Ber. 34, 1301.
2) Ber. 34, 1299.

Ein Mol. Gew. 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethylpyrazolon, nach der von L. Knorr und A. Blank[1] angegebenen Methode aus Methylacetessigester und Phenylhydrazin dargestellt, wurden mit $1^1/_2$ Mol. Gew. frisch destilliertem Phosphoroxychlorid 10—12 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° C. erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören. Starke Erwärmung ist durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser zu mässigen. Nach dem Erkalten schüttelt man im Scheidetrichter mit Äther mehrfach aus. Der ätherische Auszug wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um alle Phosphorverbindungen und die Salzsäure zu entfernen und nach dem Abheben über Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wird die Base im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck geht sie bei 170° C. als farblose, ölige Flüssigkeit über.

Die Umsetzung erfolgt wahrscheinlich so, dass das Pyrazolon in der tautomeren Form reagiert,



in der dann die O H-Gruppe durch Chlor ersetzt wird.

Erhitzt man nun dieses 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazol mit überschüssigem Jodmethyl 4 Stunden im Schiessrohr auf 100—110°C., so geht die Flüssigkeit

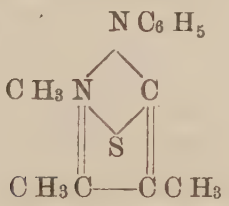
1) Ber. 17, 2050; Ber. 28, 713; Ann. 238, 162; Ber. 28, 3203.

in eine gelbe Krystallmasse über, die man durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol vollständig rein erhält.

Das Jodmethylat bildet schneeweisse, glänzende, blättrige Krystalle, die bei 235° C. unzersetzt schmelzen. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich, leichter in heissem Wasser und Alkohol.

1 - Phenyl - 2, 3, 4 - trimethyl - 2, 5 - thiopyrazol.

Methylthiopyrin.



Znr Darstellung dieses Körpers löst man sich gleiche Gewichtsmengen von dem Jodmethylat des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazol und chemisch reinem Kaliumsulfhydrat in absolutem Alkohol auf Darauf giesst man die alkoholische Kaliumsulfhydratlösung langsam in kleinen Portionen unter Umschütteln zu der Lösung des Jodmethylats.

Hierbei nimmt die Lösung des letzteren eine schmutziggelbe Färbung an die beim Umschütteln aber wieder verschwindet. Man setzt nun so lange von der Kaliumsulfhydratlösung zu der Lösung des Jodmethylats, bis die gelbe Färbung der Lösung auch bei längerem Schütteln bestehen bleibt und die Flüssigkeit

schwach alkalisch reagiert. Alsdann ist die Reaktion als beendet anzusehen.

Beim Zusetzen der Kaliumsulfhydratlösung scheiden sich sofort Chlorkalium und Jodkalium aus der Lösung aus und es macht sich eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{12}H_{14}N_2JCl + 2KSH = C_{12}H_{14}N_2S + KCl + KJ + H_2S$$

Nachdem man von den anorganischen Salzen abfiltriert hat, leitet man in die alkoholische Lösung so lange einen Strom trockener Kohlensäure, bis eine Abscheidung von Kaliumkarbonat nicht mehr erfolgt und somit das überschüssige Kaliumsulfhydrat zerstört ist. Das abgeschiedene Kaliumkarbonat wird abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen und von den vereinigten Filtraten der Alkohol vollständig abdestilliert. Als Rückstand bleibt eine gelblich-braune ölige Masse, die beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt.

Zur vollständigen Befreiung von den anorganischen Salzen zieht man nun den vollkommen getrockneten Rückstand durch Kochen mit wasserfreiem Toluol am Rückflusskühler aus und filtriert durch einen Faltenfilter im Heisswassertrichter von den nunmehr ganz ungelöst zurückbleibenden anorganischen Salzen ab.

Beim Erkalten krystallisiert das Methylthiopyrin in grossen, derben gelbgefärbten Krystallen aus, die man durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser und Kochen mit Tierkohle rein erhält. Um den Körper analysenrein zu erhalten, ist ein mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser geboten, da er nicht

unerhebliche Mengen Methylantipyrin enthält. Dieses bildet sich nämlich infolge der Verunreinigung des Kaliumsulfhydrat mit Kaliumhydroxyd, welches auf das Jodmethylat nach folgender Gleichung wirkt:

$$C_{12}H_{14}N_2JCl + 2\,KOH = C_{12}H_{14}N_2O + KCl + KJ + H_2O$$

Durch Umkrystallisieren aus Wasser lassen sich die Körper aber leicht trennen, da das Methylthiopyrin erheblich schwerer löslich im Wasser ist, wie das Methylantipyrin. Man krystallisiert so lange aus Wasser um, bis die wässrige Lösung mit Eisenchlorid keine rötlich-violette Färbung mehr zeigt.

Die Elementaranalyse des Körpers wurde in einem mit Kupferoxyd und Bleichromat gefüllten Rohr ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

0,2553 gr. Subst. lieferten 0,6154 gr. CO_2
und 0,1468 gr H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2S$		
C =	66,05 %	65,74 %
H =	6,42 %	6,34 %

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas mit Vorlagen von zwei gut reduzierten Kupferspiralen ausgeführt. 0,1392 gr Subst. gaben bei 12° C. unter 765 mm Druck 15 ccm N.

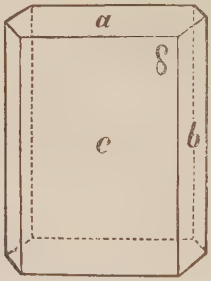
Berechnet:	Gefunden:
N 12,84 %	12,77 %

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz nach Carius mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 250—300° erhitzt. 0,1784 gr Substanz gaben 0,1902 gr Ba 404.

Berechnet:	Gefunden:
S 14,67 %	14,72 %

Das reine Methylthiopyrin krystallisiert in grossen, messbaren, farblosen, tafelförmigen Krystallen, die bei 129° C. schmelzen.

Nach den Untersuchungen von Herrn cand. chem. F. Lindner im hiesigen mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Professor Dr. Geinitz krystallisiert das Methylthiopyrin in Formen des monoklinen Systems. (Fig. 1.)



a = oP
b = ∞P
c = ∞P∞

$\sphericalangle \beta = 103^0\,44'$
Prismenwinkel $= 121^0\ 0'$
$\sphericalangle \infty P \infty$ u. $\infty P = 119^0\,30'$
$\sphericalangle \delta = 90^0\ 0'$

Das Methylthiopyrin ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich, wie das Thiopyrin, in heissem Wasser lösst es sich leicht unter zuvorigem Schmelzen. In Alkohol, Chloroform, Eiessig und verdünnten Säuren ist es ebenfalls leicht in Natronlauge, Toluol, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Äther und Ligroin unlöslich.

Mit Eisenchlorid giebt das Methylthiopyrin im Gegensatz zum Methylantipyrin keine rötlich-violette Färbung, sondern nur eine schwache, schnell vorüber-

gehende Grünfärbung. Von diesem Körper unterscheidet es sich ausserdem noch wie schon oben angegeben, durch eine charakteristische Reaktion, die allen Thiopyrinen eigentümlich ist. Die wässerige Lösung des Methylthiopyrin giebt mit schwefliger Säure einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $C_{12} H_{14} N_2 S, SO_2$ besitzt. Diese Verbindung, die ich im Verlauf der Arbeit zufällig bei Bromierungsversuchen erhielt, wird unten noch näher beschrieben werden.

Trotzdem das Methylthiopyrin durchaus neutral reagirt, ist es eine Base und vermag mit einem Molekül Säure Salze zu bilden, die aber sehr schlecht krystallisieren.

Salzsaures Salz.

$C_{12} H_{14} N_2 S, H Cl.$

Löst man Methylthiopyrin in verdünnter Salzsäure auf, so hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung eine ölige Flüssigkeit, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist. Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde deshalb in eine Lösung von Methylthiopyrin in wasserfreiem Chloroform ein Strom scharf getrockneter und gereinigter Salzsäure eingeleitet.

Das salzsaure Salz fällt alsdann als blättrige, schneeweisse Krystallmasse aus, die schnell nach dem Absaugen auf den Filter in einen Vakuumexsikkator gebracht wird. Da das Salz äusserst hygroskopisch ist, so war der Schmelzpunkt nicht zu bestimmen.

Die Chlorbestimmung wurde durch Fällen einer wässrigen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0,1511 gr Substanz gaben 0,0860 gr Ag Cl

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2S$, H Cl	
Cl 13,96 %	14,10 %

Platindoppelsalz.

$(C_{12}H_{14}N_2S, HCl)_2 PtCl_4 + 2 H_2O$.

Versetzt man eine Lösung von Methylthiopyrin in verdünnter Salzsäure tropfenweise mit Platinchloridlösung, so fällt das Platindoppelsalz als fleischfarbenes Pulver aus, das man abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure nachwäscht.

Das Salz ist nicht krystallinisch zu erhalten und ist nach dem Trocknen auf einem Tonteller genügend rein zur Analyse. Die Verbindung enthält zwei Moleküle Krystallwasser und schmilzt bei 226 ° C.

Krystallwasserbestimmung.

0,3972 gr Substanz gaben bei 110 ° C. getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0168 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 4,08 %.	4,23 %.

Platinbestimmung.

0,2009 gr Substanz des entwässerten Salzes gaben beim Glühen 0,0435 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{12}H_{14}N_2S_2)PtCl_4$.	
Pt 22,04 %	21,70 %

Methylthiopyrin und Schwefeldioxyd.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Methylthiopyrin mit einer solchen von Schwefeldioxyd, so fällt

sofort ein orangegelber, kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet. Die Verbindung muss bald darauf analysiert werden, da sie schon beim Liegen an der Luft Schwefeldioxyd abspaltet und selbst beim Trocknen im Exsikkator ist ein geringer Verlust von SO_2 nicht zu vermeiden. Bei der Analyse wurde deshab etwas zu wenig Schwefel und etwas zuviel Kohlenstoff gefunden.

Es gaben:

0,1231 gr Substanz 0,2293 gr CO_2 und 0,0563 gr H_2O

0,1248 gr Substanz 0,2007 gr $BaSO_4$

0,1013 gr Substanz bei 760 mm 21° C. 10 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2SSO_2$	
C 51,06 %	50,76 %
H 4,96 %	5,08 %
S 22,69 %	22,03 %
N 9,93 %	10,40 %

Die Verbindung schmilzt unscharf bei 145—148° C. und riecht nach Schwefeldioxyd. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, beim Eindampfen dieser Lösungen bleibt reines Methylthiopyrin zurück.

Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung von Methylthiopyrin mit Schwefeldioxydlösung und kocht so lange, bis der gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, so scheiden sich beim Erkalten kleine gelblichgrüne Krystalle aus, deren Analyse die Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}N_2S, H_2SO_3$ ergab.

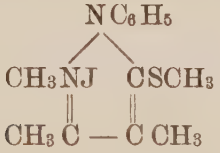
0,1625 gr Substanz gaben 0,2594 gr CO_2 und 0,0760 gr H_2O

0,1183 gr Substanz gaben 0,1893 gr $BaSO_4$
0,1095 gr Substanz gaben bei 758 mm Druck und 21 ° C 9,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2S, H_2SO_3$,	
C 48,00 %	48,34 %
H 4,66 %	5,02 %
S 21,33 %	21,13 %
N 9,33 %	9,55 %

Diese Verbindung ist an der Luft beständig, schmilzt bei 200—203° C. und ist in keinem Lösungsmittel unzersetzt löslich. In Säuren, Alkalien, Alkohol und Wasser ist der Körper in der Kälte unlöslich, erst nach längerem Kochen löst er sich unter Abspaltung von SO_2. Beim Eindampfen der Lösungen bleibt Methylthiopyrin zurück.

Jodmethylat des Methylthiopyrins.



Das Methylthiopyrin verbindet sich schon in der Kälte leicht mit Jodmethyl.

Das entstehende Jodmethylat ist ein quaternäres Ammoniumjodid und entspricht den Antipyrinjodalkylaten[1], die mit den Jodmethylaten der Phenoläther identisch sind.

---

1) Ann. 293,5.

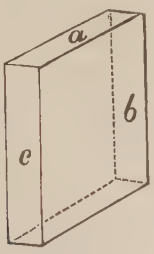
Das Jodatom tritt hierbei an das Stickstoffatom in 2-Stellung, während die Methylgruppe an das Schwefelatom tritt.

Zur Darstellung löst man Methylthiopyrin in Alkohol und fügt die berechnete Menge Jodmethyl hinzu. Darauf erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und fällt nach dem Erkalten die alkoholische Lösung durch Äther oder verdunstet den Alkohol bis zur Krystallisation. Das erhaltene Jodmethylat krystallisiert man aus Alkohol oder Wasser um.

Das Jodmethylat bildet grosse, messbare, farblose Tafeln, die bei 167° C. schmelzen.

Die Krystalle zeigten nach den Untersuchungen des Herrn Lindner im hiesigen mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Professor Dr. Geinitz folgendes Verhalten:

Das Jodmethylat des Methylthiopyrin krystallisiert in Formen des monoklinen Systems, mit vollkommener Spaltbarkeit nach ∞ P ∞ (Fig. 2.)



a = o P
c = ∞ P ∞
b = ∞ P ∞

Fig. 2.

Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,1826 gr der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz gaben 0,1188 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J 35,17 %	34,91 %

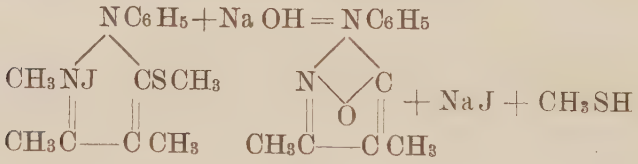
Aus Wasser krystallisiert es mit einem Molekül Krystallwasser.

0,7501 gr der aus Wasser umkrystallisierten Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C. 0,0368 gr an Gewicht.

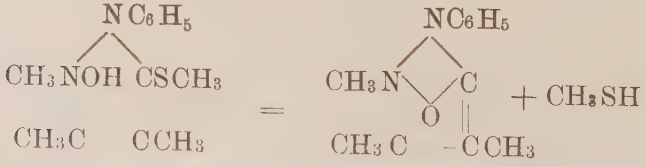
Berechnet:	Gefunden:
H_2O 4,76 %	4,91 %

Beim Kochen seiner wässrigen Lösung wird das Jodmethylat nicht verändert. Setzt man Natronlauge hinzu, so tritt sofort der Geruch nach Mercaptan auf.

Das Jodmetylat wird hierbei teilweise in Methylmercaptan und Methylantipyrin gespalten:

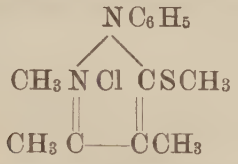


Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd geht das Jodmethylat in das entsprechende, stark alkalisch regierende Hydroxyd über, das beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung langsam in Methylantipyrin und Methylmercaptan zerfällt:



Das Jodmethylat und der Hydroxyd zerfallen beim Erhitzen für sich in 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethyl-pyrazol und Jodmethyl respective Methylalkohol.

Chlormethylat des Methylthiopyrins.



Neutralisiert man die Lösung des Hydroxyds mit Salzsäure oder kocht die Lösung des Jodmethylats mit Chlorsilber, so erhält man das entsprechende Chlormethylat. Man verfährt am besten in der Weise, dass man zu der heissen wässrigen Lösung des Jodmethylats die fünffache Menge frisch gefällten Chlorsilbers zufügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es wird alsdann von dem gebildeten Jodsilber abfiltriert und das Filtrat bis zur öligen Konsistenz eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator scheiden sich aus der öligen Masse derbe Nadeln aus, die man auf einem Tonteller trocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 91 ° C.

Chlorbestimmung.

0,1200 gr Substanz gaben 0,0640 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 13,25 %	13,30 %

Platindoppelsalz des Chlormethylates.

$(C_{12}H_{14}N_2SCH_3Cl)_2PtCl_4$

Eine heisse wässrige Lösung des Chlormethylates wird tropfenweise mit konzentrierter Platinchloridlösung

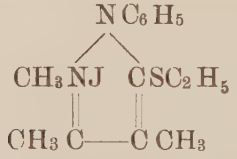
versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in glänzenden, rotbraunen Blättchen aus, die man nach dem Abfiltrieren auf einem Tonteller trocknet. Das Salz schmilzt bei 256° C.

Platinbestimmung.

0,1301 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0302 gr Platin

Berechnet:	Gefunden:
Pt. 22,22 %	22,33 %

Jodäthylat des Methylthiopyrin.



Versetzt man eine alkoholische Lösung von Methylthiopyrin mit Jodäthyl, so tritt sofort unter Wärmeentwickelung die Reaktion ein. Man erhitzt noch einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und fällt nach dem Erkalten mit Äther. Aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, bildet das Jodmethylat grosse farblose Tafeln, die bei 125° C. schmelzen.

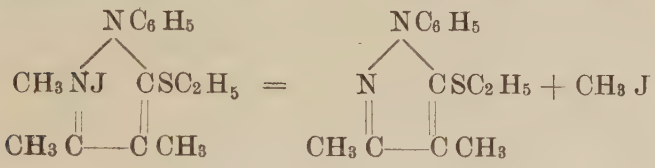
Jodbestimmung.

0,1501 gr der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz gaben 0,0941 gr Ag J.

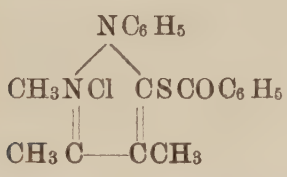
Berechnet:	Gefunden:
J 33,86 %	33,91 %

In seinem übrigen Verhalten ist das Jodäthylat dem Jodmethylat vollkommen ähnlich. Beim Erhitzen geht es unter Abspaltung von Jodmethyl in das

1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thioäthylpyrazol über:



Chlorbenzoylat des Methylthiopyrin.



Das Methylthiopyrin vereinigt sich ebenso leicht, wie mit Jodmethyl auch mit Benzoylchlorid.

Zur Darstellung verwendet man am besten eine Chloroformlösung des Methylthiopyrins und fügt die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzu. Auf Zusatz von Äther scheidet sich das Chlorbenzoylat breiartig ab. Nach dem Absaugen wäscht man mehrfach mit Äther aus und löst die Krystalle nochmals in Chloroform auf. Darauf fügt man vorsichtig bis zur Trübung Benzol hinzu und lässt zur Krystallisation stehen. Das Chlorbenzoylat krystallisiert dann in weissen, silberglänzenden Krystallen aus, die bei 72° C. schmelzen.

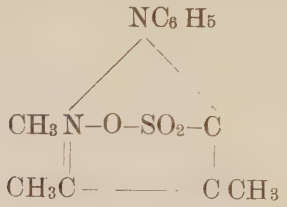
Chlorbestimmung:

0,2525 gr Substanz gaben 0,1005 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 9,91 %	9,81 %

Das Chlorbenzoylat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform unlöslich in Äther, Benzol und Toluol.

Methylthiopyrintrioxyd.



Diese Verbindung wurde mit Hilfe der verschiedensten Oxydationsmittel erhalten.

Zur Darstellung verfährt man am einfachsten, indem man in die wässrige Lösung des Methylthiopyrins einen Strom reinen Chlors einleitet bis zur Sättigung. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{12}H_{14}N_2S + 6Cl + 3H_2O = C_{12}H_{14}N_2SO_3 + 6HCl$$

Die wässrige Lösung dampft man bis zur beginnenden Krystallisation ein. In der gleichen Weise kann man das Trioxyd auch durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Methylthiopyrin mit Bromwasser bis zum Überschuss und nachfolgendem Eindämpfen erhalten.

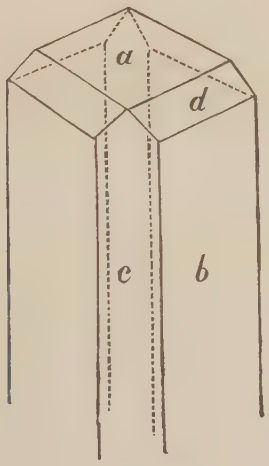
Auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung lässt sich das Trioxyd erhalten, jedoch sind diese Methoden nicht zu empfehlen, da der Körper wegen seiner schweren Löslichkeit in Alkohol oder sonstigen organischen Lösungsmitteln nur schwer von den anorganischen Salzen zu befreien ist.

Das Trioxyd entsteht ausserdem noch durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd in der angesäuerten Lösung des Methylthiopyrins.

Im Gegensatz zu dem Thiopyrintrioxyd krystallisiert das Methylthiopyrintrioxyd aus Wasser ohne Krystallwasser. Es bildet grosse, derbe, durchsichtige Krystalle die bei 305° C. unter Zersetzung schmelzen.

Herr cand. chem. F. Lindner untersuchte im hiesigen mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Professor Dr. Geinitz die Krystalle krystallographisch und gab mir darüber folgendes an:

Das Methylthiopyrintrioxyd krystallisiert in Formen des rhombischen Systems und zeigt nach oP starke Doppelbrechung. (Fig. 3.)



a = o P
b = ∞ P
c = ∞ P ∞
d = P

Fig. 3.

$oP : \infty P \bar{\infty} = 90^0$
$\infty P : \infty \bar{P} \infty = 127^0 39'$
$\infty P : \infty P = 72^0 13$

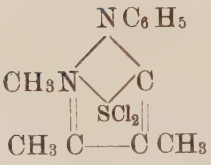
Das Trioxyd stellt einen völlig indifferenten Körper dar, der weder sauren noch basischen Charakter zeigt. In Wasser löst es sich ziemlich leicht, ebenso in Eisessig. In Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether, Benzol und Chloroform nicht und in Säuren ist es leichter löslich als in Alkalien.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

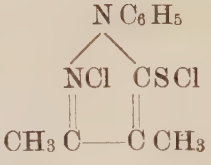
0,1877 gr Substanz gaben 0,3716 gr CO_2
und 0,1035 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 54,13 %	53,99 %
H 5,37 %	5,53 %

Dichlorid des Methylthiopyrins.



oder



In eine Lösung von Methylthiopyrin in viel wasserfreiem Schwefelkohlenstoff leitet man einen Strom getrockneten und gereinigten Chlors. Das Dichlorid scheidet sich alsdann sofort in gelben Nadeln aus, die schnell abgesogen und sofort in einen Absaugexsikkator gebracht werden. Der Körper ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst sofort an der Luft. Der Schmelzpunkt konnte deshalb nicht genau bestimmt werden.

Das Dichlorid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

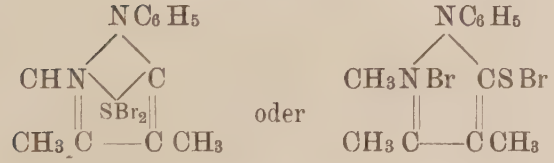
Die beiden Chloratome sind nicht fest gebunden so dass in wässriger Lösung das gesammte Chlor durch Silbernitrat gefällt werden kann.

Chlorbestimmung.

0,2031 gr Substanz gaben 0,2543 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 24,56 %	25,10 %

Dibromid des Methylthiopyrin.



Zur Darstellung dieses Körpers löst man Methylthiopyrin in wasserfreiem, chemisch reinen Chloroform auf und fügt unter Kühlung tropfenweise Brom hinzu. Das Dibromid scheidet sich alsdann am Boden des Gefässes als schweres, braunrotes Öl ab, das nach längerem Reiben mit einem Glasstab fest

wird. Hierauf giesst man das Chloroform ab und wäscht das zu einem Pulver zerriebene Dibromid auf dem Absaugfilter mit Chloroform aus Darauf wird es zum Trocknen auf einen Tonteller in einen Absaugexsikkator gebracht.

Das Dibromid ist leicht löslich in Wasser, Alkokol, unlöslich in Chloroform Äther, Benzol und Toluol. Es schmilzt bei 111° C.

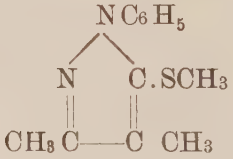
Da man das Dibromid nicht umkrystallisieren kann so findet man bei der Analyse leicht zuviel Brom.

Brombestimmung.

0,1175 gr Substanz gaben 0,1196 gr Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br 42,06 %	42,60 %

1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol.

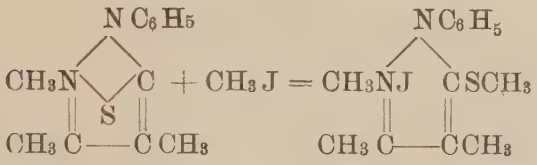


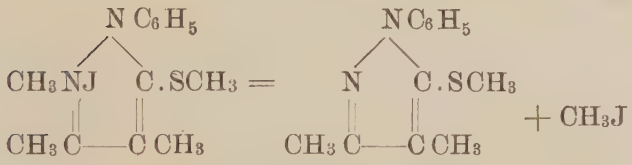
Die Jodalkylate des Antipyrins[1] zerfallen beim Erhitzen wieder in Antipyrin und Jodalkyl, indem sich

1) Ann. 293,6.

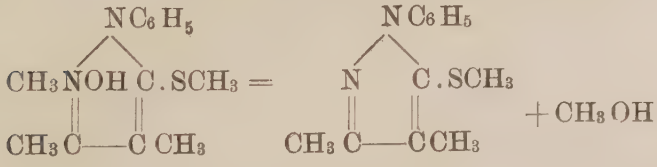
das Jodalkyl in derselben Weise wieder abspaltet, wie es sich angelagert hat.

Ganz anders verhalten sich die Thiopyrinjodalkylate. Diese liefern beim Erhitzen nicht Thiopyrin und Jodalkyl, sondern das am Stickstoff gebundene Jodalkyl wird abgespalten und das Thiopyrin dadurch in sein Isomeres übergeführt:





Zur Darstellung des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol kann auch das dem Jodmethylat entsprechende Hydroxyd dienen. Es findet in diesem Falle eine Abspaltung von Methylalkohol statt:



Das Hydroxyd stellt man sich am besten in folgender Weise dar:

Zu der wässrigen Lösung des Jodmethylates fügt man die dreifache Menge frisch bereiteten Silberoxyds

und erwärmt einige Zeit unter häufigem Umschütteln in einem Kolben auf dem Wasserbade. Beim Verdampfen des Filtrates hinterbleibt das Hydroxyd als ein braunes, stark alkalisch reagierendes Öl das man einer Vakuumdestillation unterwirft.

Man bemerkt hierbei an dem Steigen des Manometers deutlich die Abspaltung von Methylalkohol

Nach Beendigung der Reaktion destilliert das Thiomethylpyrazol bei 175—80° C. unter 15 mm Druck als farblose, ölige Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit beim Erkalten vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt.

Viel einfacher ist die Darstellung der Verbindung durch direkte Destillation des fein gepulverten Jodmethylates im Vakuum. Das hierbei abgespaltene Jodmethyl wird sofort abgesogen und es geht alsdann reines 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-thiomethylpyrazol über Durch nochmaliges Destillieren im Vakuum oder Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es analysenrein.

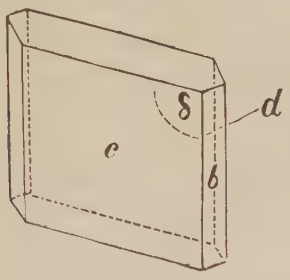
Die Analysen ergaben folgende Resultate:
0,1170 gr Substanz gaben 0,2836 gr CO_2 und 0,0703 gr H_2O.
0,1517 gr Substanz gaben 0,1601 gr $BaSO_4$

Berechnet: für $C_{12}H_{14}N_2S$	Gefunden:
C 66,05 %	66,10 %
H 6,42 %	6,67 %
S 14,67 %	14,50 %

Das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-thiomethylpyrazol bildet grosse, farblose, derbe, tafelförmige Krystalle

die nach den Untersuchungen des Herrn F. Lindner im hiesigen mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Professor Dr. Geinitz folgendes Verhalten zeigten:

Im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem Methylthiopyrin (siehe Fig. 1) krystallisiert das 1 - Phenyl - 3,4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol im triklinen System. (Fig. 4)



a = o P
b = ∞ P′
c = ∞ P̄ ∞
d = ∞ P̂ ∞

Fig. 4.

$$\sphericalangle\, a = 109^0\,18'$$
$$\sphericalangle\, \beta = 94^0\,10'$$
$$o\,P : \infty\,P' = 103^0\,7'$$
$$1 \sphericalangle\, \delta = 13^0\,12'$$

Die Krystalle schmelzen bei 56° C. Das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol siedet unter 15 mm Druck bei 178—180° C. Es lässt sich aber auch ebensogut bei gewöhnlichem Druck destillieren und siedet alsdann bei 308—310° C. Auch mit Wasserdämpfen ist es, wenn auch nur schwierig flüchtig. Es bildet mit Säuren Salze und ist eine starke Base. In Säuren ist es leicht löslich, unlöslich in Alkalien und Wasser. Es wird deshalb aus der sauren Lösung durch Verdünnen mit viel Wasser oder durch Natronlauge ausgefällt. In Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther ist es leicht löslich.

Mit Jodmethyl verbindet sich das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol bedeutend schwerer wie das Methylthiopyrin. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt es sich überhaupt nicht mit demselben, auch nicht bei Wasserbadtemperatur. Erst beim Erhitzen im Schiessrohr auf 100—110° C. findet die Anlagerung von Jodmethyl statt.

Der bei diesem Versuch erhaltene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte alsdann den Schmelzpunkt 167° C.

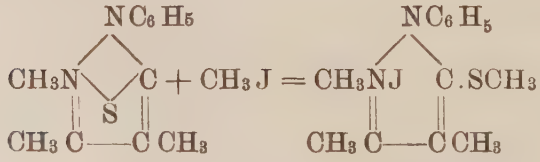
Eine Jodbestimmung ergab folgendes, auf die Formel $C_{12}H_{14}N_2S, CH_3J$ stimmende Resultat:

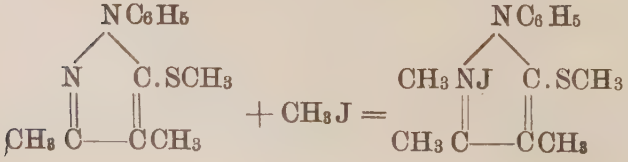
Jodbestimmung.

0,1501 gr Substanz gaben 0,0527 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J 35,17 %	35,01 %

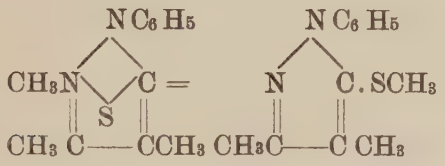
Das erhaltene Jodmethylat erwies sich also als vollkommen identisch mit dem Jodmethylat des Methylthiopyrin.





Im weiteren Verlauf dieser Arbeit gelang es mir, eine noch bei weitem bequemere Methode zur Darstellung des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazols, aufzufinden.

Bei der Untersuchung über das Verhalten des Methylthiopyrins bei der Destillation im Vakuum fand ich, dass es sich hierbei direkt in sein Isomeres, das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol umlagert



In derselben Weise untersuchte ich auch das von A. Michaelis und H. Bindewald[1] dargestellte Thiopyrin und fand, dass auch dieses das gleiche Verhalten zeigte.

Demnach ist augenscheinlich allen Thiopyrinen die Fähigkeit eigentümlich, sich bei höherer Temperatur umzulagern.

Bei den mit dem Antipyrin unternommenen Versuchen gelang es mir nicht, ein ähnliches Verhalten festzustellen. Es wurden bei den Destillationen oder beim Erhitzen im Schiessrohr auf 250° C. immer nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Es erklärt sich dies aus der bedeutend geringeren Affinität des Alkyls zum Sauerstoff, als zum Schwefel.

---

1) Ann. 320,5.

Salzsaures Salz
des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol.

$C_{12} H_{14} N_2 S, H Cl.$

Man löst das 1 Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol in konzentrierter Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade bis zur öligen Konsistenz ein. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator krystallisiert das salzsaure Salz in grossen, derben Nadeln aus, die man auf einer Tonplatte trocknet. Die Krystalle schmelzen bei 108° C.

Die Chlorbestimmung wurde durch Fällen einer wässrigen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt:

0,1502 gr Substanz gaben 0,088 gr Ag Cl,

Berechnet:	Gefunden:
Cl 13,96 %	14,02 %

Platindoppelsalz.

$(C_{12} H_{14} N_2 S, H Cl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2 O$

Eine Lösung von 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol in heisser Salzsäure wird tropfenweise mit Platinchloridlösung versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in schönen, gelbroten Blättchen aus, die man abfiltriert und nochmals aus heisser Salzsäure umkrystallisiert. Das Salz schmilzt bei 203° C und

verliert bei 100—110° C getrocknet zwei Moleküle Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,2510 gr Substanz verloren beim Trocknen auf 110° C. 0,0130 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 4,08 %	4,11 %

Platinbestimmung.

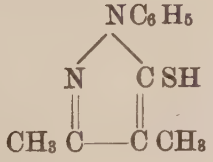
Diese wurde mit dem entwässerten Salz ausgeführt.

0,3010 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0681 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{12}H_{14}N_2S, HCl)_2PtCl_4$	
Pt 22,04 %	22,50 %

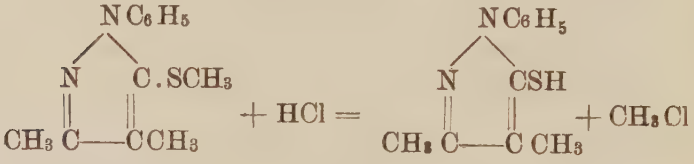
Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol.

Es wurde nun ein Versuch gemacht, mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure im Schiessrohr die CH_3-Gruppe vom Schwefel des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazols abzuspalten und durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu einem Mercaptan von der Formel:



zu gelangen.

Die Reaktion ging jedoch nicht in der Weise, wie erwartet wurde, vor sich, nämlich dass sich durch die Einwirkung der Salzsäure das oben stehende Mercaptan und Chlormethyl bildet:



sondern die Salzsäure wirkte in anderer Weise ein, wie der Versuch zeigte.

5 gr 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethyl-pyrazol wurden mit 50 gr reiner konzentrierter Salzsäure 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 180° C erhitzt. In der Röhre war kein Druck vorhanden und beim Neutralisieren der salzsauren Lösung schied sich das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol unverändert wieder aus. Es wurde deshalb bei dem nächsten Versuch die Temperatur auf 200° C. gesteigert. Beim Öffnen der Röhre machte sich ein starker Druck bemerkbar und das entweichende Gas brannte mit der charakteristisch grüngesäumten Flamme des Chlormethyls. Ausserdem konnte man einen intensiven Geruch nach Mercaptan und Schwefelwasserstoff wahrnehmen. In dem dunkel gefärbten, flüssigen Rohrinhalt hatte sich eine geringe Menge eines dunkelbraunen Niederschlages gebildet, von dem man nach dem Verdünnen der stark salzsauren Lösung mit Wasser abfiltrierte. Eine geringe Menge des getrockneten Niederschlages wurde am

Platindraht an einer Flamme entzündet und verbrannte mit bläulicher Flamme, wobei der Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat.

Es wurde nun der ganze getrocknete Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb reiner Schwefel zurück, den man in einem Reagensrohr sublimieren konnte und der auf einem Platinblech ohne Rückstand verbrannte.

Das zurückgebliebene Filtrat wurde nach dem Neutralisieren mit Natronlauge ausgeäthert und der ätherische Auszug über Kaliumkarbonat getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, welches im Vakuum destilliert wurde. Bei 155° C. unter 15 mm Druck ging es als farblose ölige Flüssigkeit über, von schwach aromatischem Geruch.

Der Körper liess sich aber auch ebensogut bei gewöhnlichem Druck destillieren und ging alsdann bei 277—278° C. fast unzersetzt über.

Der erhaltene Körper erwies sich als schwefelfrei und zeigte basische Eigenschaften. Die Analysen desselben führten zu der $C_{11}\ H_{12}\ N_2$.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1274 gr Substanz gaben 0,3573 gr $O\ O_2$ und 0,0846 gr H_2O

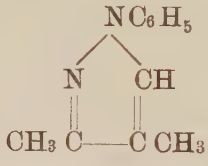
Berechnet: für $C_{11}\ H_{12}\ N_2$	Gefunden:
C 76,74 %	76,48 %
H 6,89 %	7,37 %

Stickstoffbestimmung.

0,0890 gr Substanz gaben bei 13° C. unter 761 mm Druck 12 ccm N.

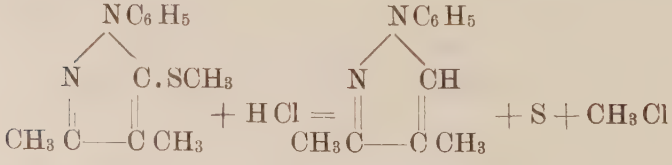
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_2$	
N 16,27 %	15,95 %

Es wurde deshalb der gefundene Körper mit dem 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol



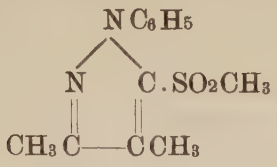
verglichen und damit als identisch erkannt. L. Balbiano und O. Severini[1] gaben den Siedepunkt dieses Körpers bei 277—278 an, während Karl Steck[2] den Siedepunkt bei 275—278° C. und U. Voss[3] bei 276° C. gefunden hat.

Demnach wirkte die konzentrierte Salzsäure in der Weise auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-thiomethylpyrazol ein, dass sich das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol, Chlormethyl und freier Schwefel bildeten.



1) Ber. 25, Ref. 944; 26 Ref. 246.
2) Inaug. Diss. 1896, S. 13.
3) Inaug. Diss. Rostock 1901, S. 26.

1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - dioxythiomethylpyrazol.



Es wurde nun das Verhalten des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazols Oxydationsmitteln gegenüber untersucht.

Am zweckmässigsten erwies sich die Oxydation mit übermangansaurem Kali in Eisessiglösung. Zu diesem Zwecke wurde das Thiomethylpyrazol in Eisessig gelöst und die berechnete Menge übermangansaures Kalium in verdünnter Essigsäure gelöst, langsam unter Umrühren hinzugefügt. Unter schwacher Erwärmung trat sofort die Reaktion ein. Man filtriert von dem Braunstein ab und dampft das Filtrat bis fast zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und kocht so lange, bis sich alles bis auf einige Reste von Braunstein, gelöst hat. Die heisse Lösung wird nochmals filtriert und aus dem nunmehr vollständig klaren Filtrat krystallisiert beim Erkalten das Sulfon in langen, schneeweissen Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren eine glänzende verfilzte Masse bilden und bei 137° C. schmelzen.

In guter Ausbeute wurde das Sulfon auch durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhalten. Man fügt zu der Lösung des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazols in Eisessig die berechnete Menge in Essigsäure gelöste Chromsäure unter Umrühren in

kleinen Portionen hinzu. Hierauf versetzt man die essigsaure Lösung mit soviel Natronlauge, bis die Flüssigkeit nur noch schwachsaure Reaktion zeigt. Das Sulfon fällt alsdann in Form kleiner Nadeln aus, die sich nach dem Abfiltrieren durch Auswaschen und Umkrystallisieren aus Wasser reinigen lassen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

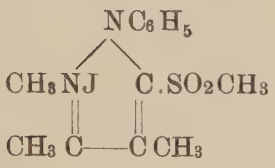
0,1220 gr Substanz gaben 0,2570 gr CO_2 und 0,0626 gr H_2O

Berechnet: für $C_{12}H_{14}N_2SO_2$	Gefunden:
C 57,60 %	57,26 %
H 5,60 %	5,71 %

Das Sulfon wurde auch noch durch andere Oxydationsmittel, wie verdünnte Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd erhalten. In Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol ist es leicht löslich, ebenso in Säuren; in heissem Wasser ist es schwer löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien. Aus saurer Lösung wird es deshalb durch Natronlauge ausgefällt.

Das Sulfon zeigt schwach basischen Charakter und vereinigt sich bei 100° C mit Jodmethyl In der Kälte wirkt Brom nicht auf das Sulfon ein. Erst beim Erhitzen auf 100° C tritt Reaktion ein, indem ein in der Phenylgruppe durch Brom substituirtes Sulfon entsteht. Das Phenyldimethyldioxythiomethylpyrazol ist überhaupt ein sehr beständiger Körper, indem es sich vollkommen unzersetzt sublimieren lässt.

Jodmethylat des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - dioxythiomethylpyrazol.



Durch seinen schwach basischen Charakter besitzt das Sulfon noch die Fähigkeit, bei höherer Temperatur Jodmethyl anzulagern.

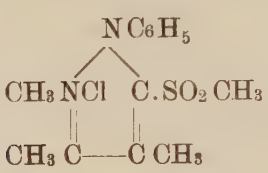
Zur Darstellung erhitzt man das 1 - Penyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - dioxythiomethylpyrazol mit überschüssigem Jodmethyl im Schiessrohr 4 Stunden lang auf 110° C. Den Rohrinhalt spült man mit Alkohol heraus und fällt die alkoholische Lösung mit Äther. Nach dem Abfiltrieren krystallisiert man aus Wasser um. Das Jodmethylat des Sulfons krystallisiert in schönen, grossen, derben Krystallen, die bei 188° C. schmelzen. In Alkohol und Wasser ist das Jodmethylat leicht löslich, in Äther unlöslich.

Die Jodbestimmung wurde durch Fällen einer wässrigen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0,1305 gr Substanz gaben 0,077 gr Ag. J.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2SO_2, CH_3J$	
J 32,29 %	31,90 %

Chlormethylat des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - dioxythiopyrazols.



Durch Behandeln mit Chlorsilber erhält man aus dem Jodmethylat leicht das Chlormethylat.

Man fügt zu diesem Zweck zu der wässrigen Lösung des Jodmethylats die fünffache Menge frisch gefällten Chlorsilbers und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Abfiltrieren von dem Halogensilber dampft man das wässrige Filtrat vollständig zum Trocknen ein und löst in absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Äther und lässt zur Krystallisation stehen. Das Salz schiesst alsdann in langen, weissen Nadeln an, die bei 81° C. schmelzen. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung äusserst leicht löslich, unlöslich in Äther.

Chlorbestimmung.

Beim Fällen einer wässrigen Lösung gaben 0,2052 gr Substanz 0,1089 gr Ag Cl

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2SO_2, CH_3Cl$	
Cl 13,25 %	13,10 %

Platindoppelsalz dieses Chlormethylats.

$(C_{12}\ H_{14}\ N_2\ SO_2,\ CH_3\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$

Eine Lösung des Chlormethylates in heisser verdünnter Salzsäure wird tropfenweise mit Platinchloridlösung versetzt.

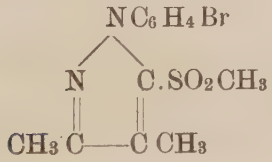
Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz in braunen Blättchen aus, die bei 225° C. unter Zersetzung schmelzen. Diese filtriert man ab und trocknet sie auf einem Tontelller.

Platinbestimmung.

0,1305 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0275 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 20,70 %	21,07 %

1 - Bromphenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - dioxythiomethylpyrazol.



Beim Bromieren in ätherischer Lösung wurde das Sulfon nicht angegriffen Auch beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung mit Brom wurde es unverändert zurückerhalten.

Es wurde darauf das Sulfon in fein gepulvertem Zustand mit überschüssigem Brom im Einschmelzrohr 5 Stunden lang auf 110° C. erhitzt. Zur Befreiung

von überschüssigem Halogen wurde die braune ölige Masse mit Natronlauge aus dem Rohr herausgespült und einige Zeit damit auf dem Wasserbade erwärmt. Der ölige Körper erstarrt dabei allmählich zu einer weissen, festen Krystallmasse, die abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet der Körper kleine, weisse Nadeln, die bei 178° C. schmelzen.

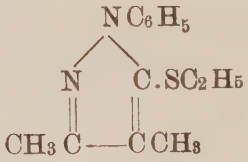
Die Brombestimmung wurde nach Carius durch Erhitzen im Rohr auf 200° C. ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0,0700 gr Substanz gaben 0,0405 gr Ag Br

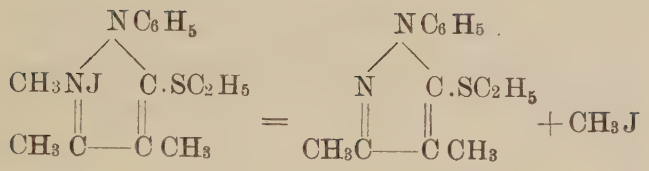
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12} H_{13} N_2 S O_2 Br$	
Br 24,31 %	24,57 %

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig leicht löslich. In heissem Wasser ist sie schwer löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Natronlauge. In Säuren löst der Körper sich leicht auf und wird daraus durch Natronlauge gefällt. Beim Kochen mit dieser Lauge verändert er sich nicht.

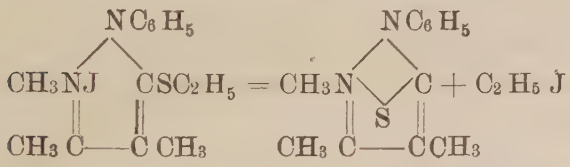
1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thioäthylpyrazol.



Diesen Körper erhält man durch trockene Destillation des Jodäthylates des Methylthiopyrins, indem sich dabei Jodmethyl abspaltet.



Man verfährt dabei in derselben Weise, wie bei der Darstellung des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazols, indem man das gepulverte Jodäthylat in einen Fraktionierkolben bringt und im Vakuum destilliert. Das nach der Apspaltung des Jodmethyls zurückbleibende Oel geht unter 15 mm Druck und 180—185° C. als farblose, ölige Flüssigkeit über. Es spaltet sich aber bei der Destillation des Jodäthylats neben Jodmethyl auch stets in geringerer Menge Jodäthyl ab, wobei zunächst Methylthiopyrin zurückgebildet wird:



Dieses lagert sich aber bei der Destillation in Thiomethylpyrazol um, sodass man ein Gemisch von Thioäthylpyrazol und Thiomethylpyrazol erhält. Die beiden Körper lassen sich bequem von einander trennen, indem man das Destillat einige Tage ruhig stehen lässt. Die feste Methylverbindurg krystallisiert alsdann vollständig aus, und man kann das flüssige Thioäthylpyrazol davon abgiessen.

Die Base wird noch einmal bei gewöhnlichem Druck destilliert; sie geht bei 316—318° C. unzersetzt als farbloses Oel über.

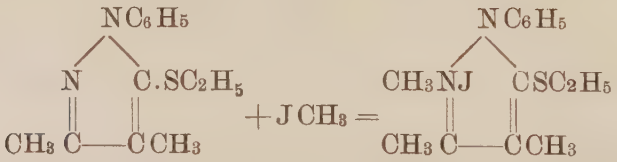
Die Ausbeute an Thioäthylpyrazol ist besser, (also die Abspaltung von Jodäthyl geringer) wenn man das Jodäthylat des Methylthiopyrins bei gewöhnlichem Druck destilliert.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

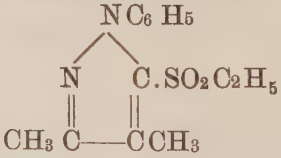
0,1130 gr Substanz gaben 0,2740 gr CO_2
und 0,0705 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{16}N_2S$	
C 67,67 %	67,13 %
H 6,8 %	6,93 %

Das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thioäthylpyrazol ist ein öliger Körper mit basischen Eigenschaften. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; ebenso in konzentrierten Säuren, aus denen es durch Alkali ausgefällt wird. Erhitzt man es im Einschmelzrohr mit überflüssigem Jodmethyl auf 110° C., so erhält man wieder das Jodäthylat des Methylthiopyrins:



1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-dioxythioäthylpyrazol-



Das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thioäthylpyrazol liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessiglösung

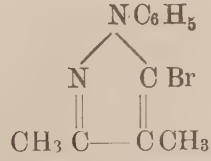
Zur Darstellung löst man das 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-thioäthylpyrazol in Eisessig auf und fügt die berechnete Menge K Mn O_4 in Eisessig gelöst, in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu. Darauf filtriert man von dem gebildeten Braunstein soviel wie möglich ab und dampft das Filtrat znm Trocknen ein. Den Rückstand kocht man mit Wasser aus und filtriert nochmals. Beim Erkalten krystallisiert das Sulfon in langen, silberglänzenden Nadeln aus, die man absaugt und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Der Körper schmilzt bei 115° C. und ist in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien. In konzentrierten Säuren löst er sich ebenfalls leicht auf und wird daraus durch Alkalien ausgefällt.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1080 gr Substanz gaben 0,0590 gr H_2O
und 0,2337 gr CO_2

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{16}N_2SO_2$	
C 59,09 %	59,01 %
H 6,06 %	6,27 %

1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - brompyrazol.



Dieses Brompyrazol wurde bei einem Versuch erhalten, das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol zu bromieren.

Eine Lösung von 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol in Petroläther wurde tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Petroläther versetzt. Es schied sich sofort ein öliger Körper aus, der nach dem Verdunsten des Petroläthers mit Natronlauge gekocht wurde. Nach dem Erkalten erstarrte der Körper beim Reiben mit einen Glasstab zu einer Krystallmasse, die abfiltriert und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Der erhaltene Körper erwies sich als schwefelfrei, wohl aber als halogenhaltig und schmolz bei 51° C

Eine Brombestimmung nach Carius durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 200° C. ergab ein auf die Formel C_{11} H_{11} N_2 Br stimmendes Resultat:

0,1725 gr Substanz gaben 0,1307 gr Ag Br.

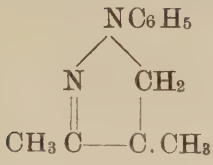
Berechnet:	Gefunden:
für C_{11} H_{11} N_2 Br	
Br 31,90 %	32,29 %

Ein Vergleich mit dem 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - brompyrazol, welches von A. Michaelis und U. Voss[1] durch Einwirkung von Bromäthyl auf das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - chlorpyrazol (im Einschmelzrohr auf 100° C. erhitzt) dargestellt wurde, zeigte in der Tat, dass die erhaltene Verbindung damit identisch war. A. Michaelis und U. Voss gaben den Schmelzpunkt ebenfalls zu 51° C. an.

---

1) Inaug.-Dissert. Rostock, 1901 S. 45.

1 - Phenyl - 3, 4 - dimethylpyrazolin.



Aus dem 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol lässt sich obiges Pyrazolin leicht durch Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung erhalten.

Man löst 5 gr 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol in absolutem Alkohol oder besser Amylalkohol auf. In diese Lösung trägt man unter gleichzeitigem Erhitzen am Rückflusskühler, 15 gr in dünne Scheiben geschnittenes Natrium ein, zuerst langsam, später, wenn die Reaktion träge wird, schneller. Man erhitzt darauf noch so lange am Rückflusskühler, bis alles Natrium gelöst ist Dann fügt man die doppelte Menge Wasser hinzu und destilliert mit Wasserdämpfen, wobei zuerst der Amylalkohol, dann Wasser mit dem Pyrazolin übergeht. Das Gemisch von Alkohol, Wasser und Pyrazolin versetzt man mit Salzsäure, wodurch das Pyrazolin gelöst wird und hebt nun im Scheidetrichter von dem Amylalkohol ab. Daraus macht man mit Natronlauge alkalisch und schüttelt das Pyrazolin mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers wird die Base destilliert wobei sie gegen 280° C. als klare Flüssigkeit übergeht. Nach Steck[1] besitzt die Base den Siedepunkt 278—279° C.

---

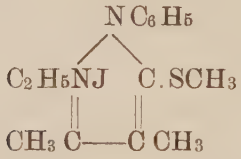
1) Inaug.-Diss. Jena, 1896, S. 17.

Eine Stickstoffbestimmung des Körpers führte zu der Formel C_{11} H_{14} N_2.

0,1382 gr Substanz lieferten bei 20° C. unter 770 mm Druck 19,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für C_{11} H_{14} N_2	
N 16,09 %	16,13 %

Jodäthylat des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol.



Erhitzt man 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol mit überschüssigem Jodäthyl im Schiessrohr auf 110° C., so erhält man ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Produkt, welches auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist.

Um festzustellen, ob ein Körper von oben angegebener Formel wirklich entstanden war, wurde das Öl in Wasser aufgelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltrieren von dem gebildeten Jodsilber wurde das wässrige Filtrat zur

Hälfte eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Beim Versetzen der Lösung mit Platinchlorid fiel sofort ein rotbrauner Körper aus, der abfiltriert und aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiert wurde. Das Salz bildete so intensiv rote, lange Nadeln, die bei 185° C. schmolzen.

Es stellte, wie die Platinbestimmung ergab, das Platindoppelsalz des Chloräthylates des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thiomethylpyrazol dar:

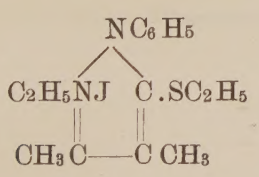
$$(C_{12}\ H_{14}\ N_2\ S, C_2\ H_5\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$$

Platinbestimmung.

0,1301 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0281 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{12}\ H_{14}\ N_2\ S, C_2\ H_5\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$	
Pt 21,55 %	21,69 %

Jodäthylat des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thioäthylpyrazol.



Das 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyl - 5 - thioäthylpyrazol liefert mit überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100° C. erhitzt, ebenfalls einen öligen, nicht krystallisierenden Körper, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

Zur Festellung, ob das obige Jodäthylat wirklich entstanden war, wurde die ölige Masse in Wasser gelöst und mit Chlorsilber behandelt. Nach dem Abfiltrieren von dem gebildeten Jodsilber wurde die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Platinchloridlösung versetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und bildete dann grosse rotbraune, blättrige Krystalle, die bei 157° C. schmolzen.

Die Verbindung ist das Platindoppelsalz des Chloräthylates des 1 - Phenyl - 3, 4 - dimethyls - 5 - thioäthylpyrazols, was durch die Platinbestimmung bestätigt wurde.

$(C_{13}\ H_{16}\ N_2\ S,\ C_2\ H_5\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$

Platinbestimmung.

0,1505 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0320 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{13}\ H_{16}\ N_2\ S,\ C_2\ H_5\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$	
Pt 21,22 %	21,26 %

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Institut der Grossherzogl. Mecklenburg. Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Michaelis, für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.